

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Halleffekts an ZnO-Kristallen und ihre Deutung durch Störbänder

(Auszug)

Inauguraldissertation

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Günther Bogner

aus Nürnberg

Oxford, England -
Pergamon Press Limited

1961

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1960

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Specht

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Mollwo

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann

Sonderdruck aus: The Physics and Chemistry of Solids

Pergamon Press 1961. Vol. 19, Nos. 3/4



MESSUNGEN DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT UND DES HALLEFFEKTS AN ZnO-KRISTALLEN UND IHRE DEUTUNG DURCH STÖRBÄNDER

G. BOGNER

Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen, Erlangen, Deutschland

(Received 26 September 1960)

Zusammenfassung—Um den Einfluss definierter Zusätze auf die in unbehandelten ZnO-Kristall-
en vorliegende n -Leitung zu prüfen, wurden Hallspannung und elektrische Leitfähigkeit im Tem-
peraturbereich von 63 bis 700°K gemessen. Als Versuchsmaterial dienten undotierte, nachträglich
mit Sauerstoff behandelte Kristalle und solche mit Zusätzen von Indium und Kupfer. Die Wirkung
der Zusätze konnte durch geeignete Modellvorstellungen über deren Einbau ins ZnO erklärt werden.
Das Temperaturverhalten der gemessenen Größen wurde unter der Annahme von Donatoren-
bändern und makroskopischen Inhomogenitäten gedeutet. Aus den an nachträglich mit Sauerstoff
behandelten und Kupfer dotierten Kristallen gewonnenen Ergebnissen, lässt sich die Aktivierungs-
energie des diskreten Donatorenniveaus abschätzen, das im Grenzfall der kleinsten gemessenen
Leitfähigkeiten für die n -Leitung in diesen Kristallen verantwortlich ist.

Abstract—Investigating the influence of defined foreign additions on n -conduction of untreated
ZnO-crystals, Hall voltage and electrical conductivity have been measured from 63–700°K. Crystals
were used as grown or after heating in an O₂-atmosphere or with indium and copper additions. The
effect of impurities could be explained by a suitable model of their incorporation in ZnO. The
temperature dependence of the measured quantities was discussed in terms of impurity band
conduction and macroscopic inhomogeneities. From the results of oxygen treated and copper doped
crystals the activation energy of the discrete donor level can be estimated, which defines the tem-
perature dependence of the conductivity in crystals with a low donor concentration.

EINLEITUNG

FRÜHERE Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Hallkoeffizienten an ZnO-Kristallen ohne absichtlichen Zusatz⁽¹⁾ haben ergeben, dass das Temperaturverhalten der gemessenen Größen (Meyersche Regel) nicht erklärt werden kann bei Annahme eines einfachen Halbleitermodells, das nur ein Donatorenniveau enthält. Es wurde deshalb angenommen, dass das Temperaturverhalten durch eine Reihe unbekannter Donatoren-Zustände verursacht wird, und es war nicht möglich, Aussagen über die Donatorenkonzentrationen, die Donatoren-Ionisierungsenergien und die effektiven Elektronenmassen in solchen Kristallen zu gewinnen.

HUTSON⁽²⁾ und RUPPRECHT⁽³⁾ umgingen diese Schwierigkeit dadurch, dass sie die Halleffekt-
messungen an Kristallproben mit Zusätzen

definierter Donatoren (H₂, Zn, in gewissen Gren-
zen auch Indium) ausführten. Es wurden dabei
Kristalle mit niedriger Ausgangsleitfähigkeit
verwendet und die Donatorenkonzentration so
hoch gewählt, dass die durch sie erzeugten
Ladungsträgerkonzentrationen bei Zimmertem-
peratur mindestens um eine Größenordnung
höher als die des Grundmaterials waren. Das
Temperaturverhalten der gemessenen Größen
konnte damit einem bekannten Donator zuge-
schrieben werden und wurde mit Hilfe des ein-
fachen Halbleitermodells analysiert.

In der vorliegenden Arbeit wird über Messungen
der Hallspannung und der elektrischen Leitfähig-
keit berichtet, die an undotierten, nachträglich
mit Sauerstoff behandelten und an Kristallen
mit Zusätzen von In und Cu ausgeführt
wurden, sowie über die aus Leitfähigkeit σ und

Hallkoeffizient R_H berechnete Hallbeweglichkeit. Für die Analyse des Temperaturverhaltens der gemessenen Grössen wurden kompliziertere Halbleitermodelle verwendet: Annahme von Donatorenbändern und Berücksichtigung makroskopischer Inhomogenitäten.

HERSTELLUNG DER KRISTALLE UND IHRE KONTAKTIERUNG

Die Einkristalle wurden hergestellt durch eine Dampfphasenreaktion zwischen Zink und Sauerstoff bei 1350°C , wie sie bei SCHAROWSKY⁽⁴⁾ zum ersten Mal beschrieben wurde. Der Einbau von Indium und Kupfer erfolgte während des Kristallwachstums nach einem bei BOGNER und MOLLWO⁽⁵⁾ beschriebenen Verfahren. Die nachträgliche Sauerstoffbehandlung undotierter Kristalle wurde in einem Quarzrohr bei 20 atm. O_2 -Druck und Temperaturen von 850 und 1050°C durchgeführt. Die Behandlungszeit war dabei jeweils mindestens doppelt so gross, wie die mit Hilfe der von v. BERNUTH⁽⁶⁾ gemessenen O_2 -Diffusionskonstanten berechnete Sättigungszeit.

Die bei den Messungen verwendeten Kristalle hatten die Form hexagonaler Prismen. Ihre Länge betrug 5–10 mm, ihr Durchmesser 0,2–0,7 mm. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit undotierter Kristalle bei Zimmertemperatur betrug $5 \times 10^{-2} - 7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nach Sauerstoffbehandlung wurde eine Leitfähigkeit von $8 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ festgestellt. Die in dieser Arbeit vermessenen Kristalle mit In-Zusatz hatten Leitfähigkeiten bei 20°C zwischen 10 und $60 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, während sie bei Cu-dotierten Kristallen je nach Zusatz zwischen 10^{-3} und $10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ variierten.

Da bei Kristallen mit kleinen Leitfähigkeiten mit Kontaktschwierigkeiten zu rechnen war, die sich besonders bei tiefen Temperaturen bemerkbar machen, wurden die Kristalle für die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Hallspannung mit 2 Stromzuführungselektroden an den Enden und 4 rechteckigen, auf 2 gegenüberliegenden Kristallseiten paarweise angeordneten, im Vakuum aufgedampften Leitfähigkeits- bzw. Hallelektroden aus Gold versehen (Abb. 1). Um sperrfreie Kontakte zu erhalten, wurden vor dem Aufdampfen der Au-Elektroden, die Kristalloberflächen im Vakuum kurze Zeit atomarem Wasserstoff ausgesetzt. Atomarer Wasserstoff erzeugt

Anreicherungsrandschichten auf ZnO , die im Vakuum längere Zeit erhalten bleiben⁽⁷⁾. Die Sperrfreiheit der Au-Elektroden wurde durch Verifizierung des Ohmschen Gesetzes bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen.

APPARATIVER AUFBAU

Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einem selbstgebauten Elektromagneten und einem zylindrischen Vakuumgefäss aus Messing.

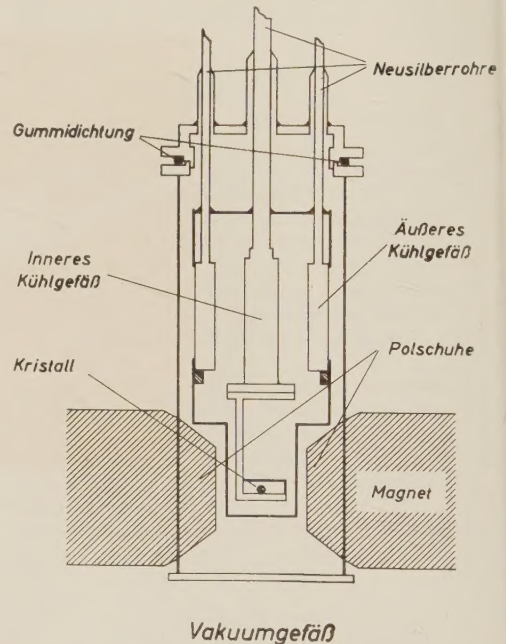


ABB. 2. Vakuumsgefäss mit Tieftemperatur-Messeinrichtung.

Der Magnet war so konstruiert, dass er das Vakuumsgefäss von aussen umschloss. Die Polschuhe wurden im Inneren des Gefässes fortgeführt (Abb. 2). Sie waren nicht fest mit dem Vakuumsgefäss verbunden, sondern auswechselbar. Breite des Luftspaltes und Polschuhflächen konnten also verändert werden. Im vorliegenden Fall betrug die Luftspaltbreite 35 mm und die Polschuhfläche $5 \times 5 \text{ cm}^2$. In diesem Raum wurde eine Kraftflussdichte von 8200 G erreicht.

In das Vakuumsgefäss konnten je nach Wahl des Temperaturbereiches (oberhalb oder unterhalb Zimmertemperatur) zwei verschiedene Messeinrichtungen eingebracht werden (Abb. 2). Die

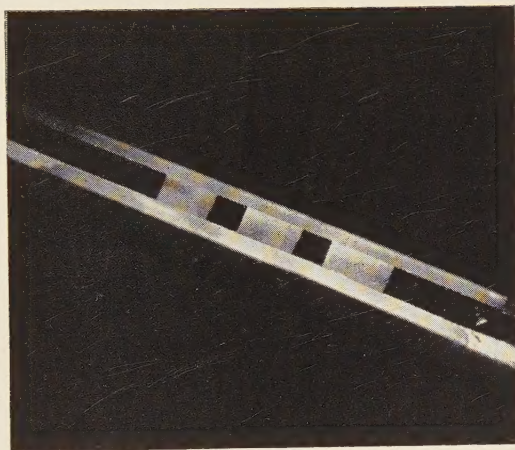
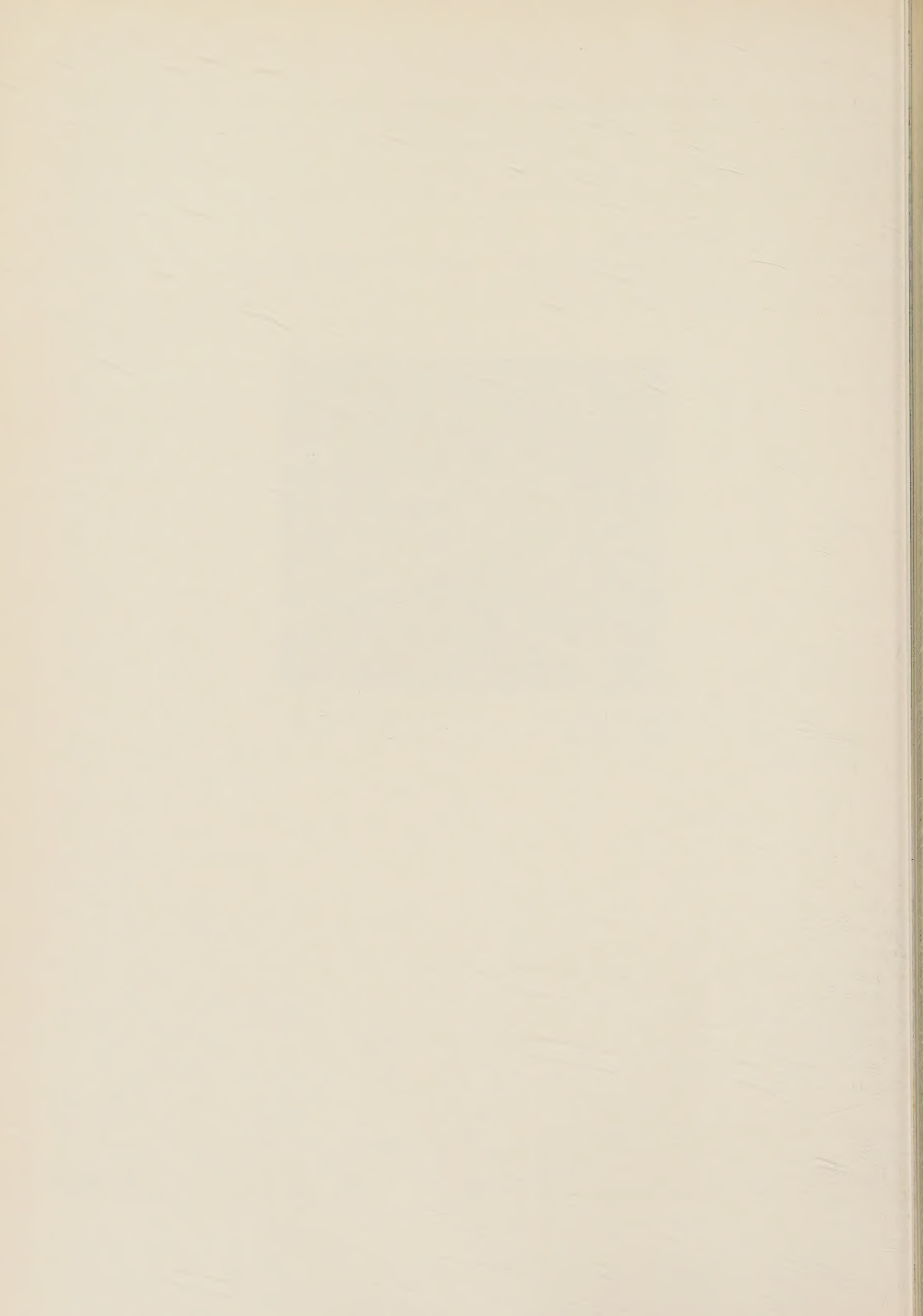


ABB. 1. ZnO-Kristall mit Stromzuführungs- und Hall-elektroden aus Gold. (Vergrößerung 16 fach).



Messeinsätze unterschieden sich in ihrem Aufbau wenig voneinander. Sie bestanden aus einer Deckplatte, die das Vakuumgefäß verschloss, und an der mittels Neusilberrohren zwei konzentrische Kupferbehälter befestigt waren. An den inneren Behälter war die Grundplatte mit der Kristallhalterung montiert. Beim Tieftemperatureinsatz konnten durch Einfüllen bestimmter Mengen flüssiger Luft in das Innengefäß beliebige Temperaturen zwischen 300 und 90°K eingestellt werden. Durch Abpumpen der flüssigen Luft wurden Temperaturen bis zu 63°K erreicht. Beim

noch kleine Kondensatoren ($0,01 \mu\text{F}$: 440 V) entladen. Die Temperatur der Kristalle wurde mit Hilfe eines Manganin-Konstantan-Thermopaares, das an einer Stromzuführungselektrode befestigt war, gemessen.

MESSANORDNUNG UND MESSTECHNIK

Das Vakuum betrug bei Hochtemperaturmessungen etwa 10^{-6} Torr, bei Tieftemperaturmessungen bis zu 10^{-7} Torr. Um störende Oberflächeneffekte auszuschliessen, wurden die Kristalle vor jeder Messreihe abgeätzt und im

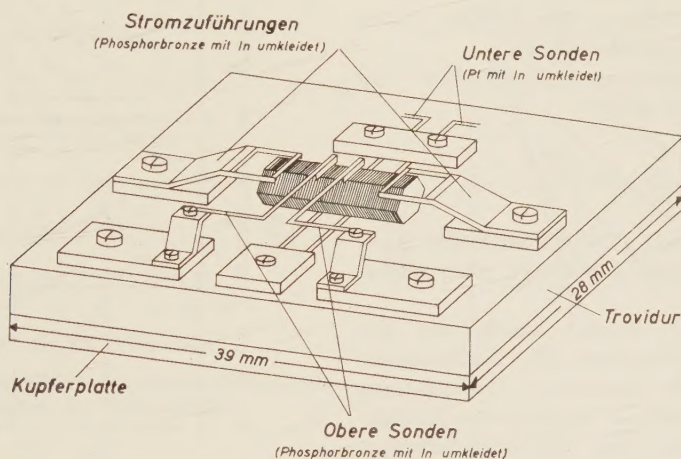


ABB. 3. Kristallhalterung bei Tieftemperatur-Messeinsatz. (Der Kristall ist stark vergrößert gezeichnet). Beim Hochtemperatureinsatz waren die Halterungen für die 6 Elektroden, durch eine dünne Glimmerfolie isoliert, direkt auf die Cu-Grundplatte aufgeschraubt. Obere Hallsonden und Stromzuführungsbügel bestanden dabei aus Wo-Draht, der mit Pt-Kontakten versehen war. Die unteren Hallsonden bestanden aus Pt-Drähten.

Hochtemperatureinsatz enthielt das Innengefäß eine Heizung, die es ohne weiteres ermöglichte, Temperaturen von 700°K zu erreichen. Das Aussengefäß, das je nach Temperaturbereich mit flüssiger Luft oder Wasser beschickt wurde, diente zur Wärmeabschirmung.

Die Kristallhalterung erfolgte in beiden Fällen auf die gleiche Art (Abb. 3). Durch diese Elektrodenanordnung wurde ein Brechen der Kristalle praktisch ausgeschlossen. Die 6 Elektroden wurden an den Stellen mit dem Kristall in Berührung gebracht, wo sich die aufgedampften Au-Elektroden befanden. Um für Tieftemperatur-Messungen gute Kontakte zu erhalten, wurden über letztere

Vakuum mindestens 1 Stunde auf Temperaturen bis zu 400°C gehalten.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde in jedem Fall mit Hilfe von 2 Strom- und 4 Spannungselektroden (Sonden) durchgeführt. Dabei war je ein Paar von Spannungssonden auf 2 gegenüberliegenden Kristallseiten im Abstand von etwa 0,5 mm angebracht. Die Sondenspannungen wurden mit einem Elektrometervverstärker (Schwingkondensator) der Fa. Frieske u. Höpfner gemessen. Zur Berechnung der Leitfähigkeit wurde das arithmetische Mittel der beiden Sondenspannungen verwendet.

Die Hallspannung wurde über den 2 etwa

0,5 mm voneinander entfernten Hallstrecken gewonnen. Kleine Hallspannungen (10^{-3} bis 10^{-5} V) wurden in Belastung der Hallstrecke mit einem Galvanometer-Kreis gemessen. Hallspannungen $> 10^{-3}$ V wurden mit dem Elektrometervverstärker gemessen. Um störende Temperatureffekte auszuschliessen, wurde die Hallspannung in jedem Fall für beide Richtungen des Magnetfeldes gemessen. Ferner wurde bei sämtlichen Leitfähigkeits- und Hallspannungsmessungen die Stromrichtung kommutiert. Die Stromstärken durch die Kristalle waren im verwendeten Temperaturbereich stets so bemessen, dass eine Erwärmung der Kristalle durch Joulsche Wärme ausgeschlossen war.

Für die Hallspannung von Proben mit Sechseck-Querschnitt gilt⁽³⁾:

$$U_H = \frac{2}{3} \times R_H \frac{J \times B}{a}$$

R_H = Hallkonstante, J = Stromstärke, B = magn. Kraftflussdichte, a = Länge einer Sechseckseite.

Mit Hilfe dieser Formel wurde aus den gemessenen Hallspannungen die Hallkonstante berechnet. Da die gemessene Hallspannung wesentlich vom Verhältnis Sondenbreite/Kristalldurchmesser abhängt und die aufgedampften Au-Elektroden eine Breite von 0,2–0,3 mm aufwiesen, mussten die Hallspannungen mit Korrekturfaktoren versehen werden, die der Arbeit von RUPPRECHT⁽³⁾ entnommen wurden. Aus den korrigierten Spannungswerten wurde dann R_H bestimmt.

Für die Hallbeweglichkeit gilt: $\mu_H = R_H \times \sigma$.

Für die Berechnung von μ_H wurden die arithmetischen Mittel der an 2 gegenüberliegenden Seiten gemessenen Leitfähigkeiten und der an beiden Hallstrecken bestimmten Hallkonstanten verwendet. Das war bei der Längsinhomogenität, die manche Kristalle zeigten, unerlässlich.

MESSERGEBNISSE

(a) Kristalle mit Indium-Zusatz

Die reziproke Hallkonstante zeigt eine relativ geringe Temperaturabhängigkeit, die bei grösseren Donatorendichten überhaupt verschwindet (Abb. 4). Sie durchläuft bei Kristallen mit kleinem Donatorengehalt nach anfänglichem Abfall

bei höheren Temperaturen ein Minimum, um nach tieferen Temperaturen hin wieder langsam anzuzusteigen. Für Kristall d wird die reziproke Hallkonstante bei tiefen Temperaturen wieder konstant. Das Minimum wird umso tiefer und seine Lage immer mehr nach tiefen Temperaturen hin verschoben, je kleiner die Donatorenkonzentration ist.

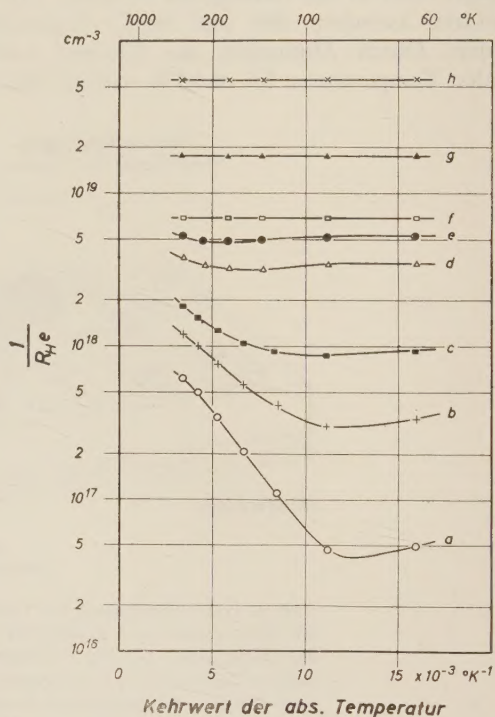


ABB. 4. Reziproke Hallkonstante In-dotierter Kristalle als Funktion der abs. Temperatur.

Die In-Konzentration der Kristalle variiert zwischen 9×10^{17} In-Atome/cm³ (Kristall a) und $5,5 \times 10^{19}$ In-Atome/cm³ (Kristall h). Grösste Aktivierungsenergie $E_D = 0,044$ eV (Kristall a). (Die Kristalle f, g und h wurden von RUPPRECHT⁽³⁾ vermessen).

Die elektrische Leitfähigkeit wird bei kleineren Donatorenkonzentrationen mit abnehmender Temperatur kleiner und nähert sich bei tieferen Temperaturen einem konstanten Wert (Abb. 5). Die Temperaturabhängigkeit wird umso geringer, je grösser die Donatorenkonzentration ist und wird Null, wenn $N_D > 2 \times 10^{19}$ In-Atome/cm³ ist.

Die Hallbeweglichkeit bei Zimmertemperatur

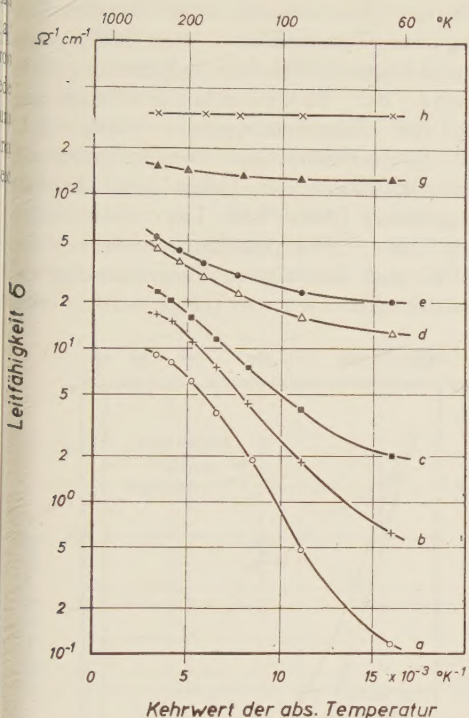


ABB. 5. Elektrische Leitfähigkeit In-dotierter Kristalle als Funktion der abs. Temperatur.

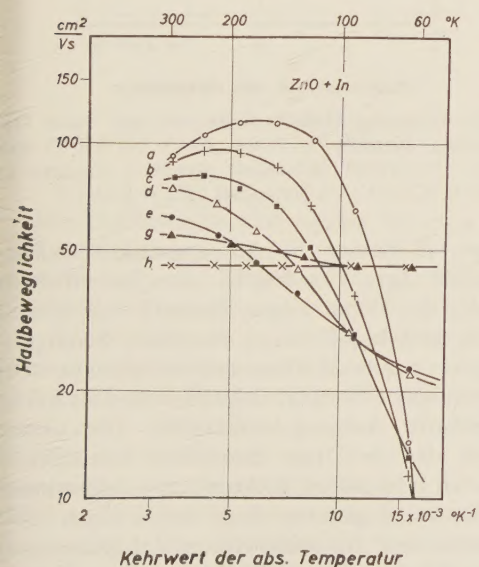


ABB. 6. Hallbeweglichkeit der in Abb. 4 und 5 gemessenen In-dotierten Kristalle als Funktion der abs. Temperatur.

nimmt mit steigender Donatorenkonzentration ab (Abb. 6). Für Indiumkonzentrationen $> 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ wird sie unabhängig von der Donatordichte etwa $45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. (Letzteres geht aus Messungen von Kristallproben mit entsprechend hohen In-Konzentrationen hervor, von denen einfachheitshalber nur die Ergebnisse der Probe h in den Abbildungen 5–7 dargestellt sind). Die Beweglichkeitskurven der schwächer dotierten Kristalle zeigen bei tiefen Temperaturen einen steilen Abfall, der etwa

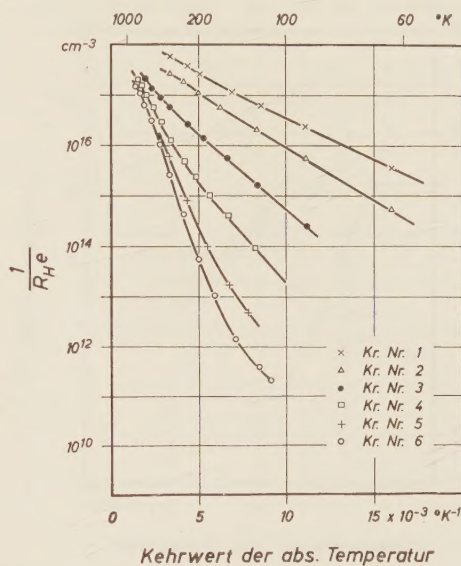


ABB. 7. Reziproke Hallkonstante undotierter Kristalle als Funktion der abs. Temperatur.

proportional $T^{+3,5}$ ist. Mit zunehmender Donatorenkonzentration sinkt die Temperaturabhängigkeit von μ_H und wird bei den höchsten Donatorenkonzentrationen ($> 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) Null. Die Hallbeweglichkeit von Kristallen mit mittlerer In-Konzentration strebt bei den zur Verfügung stehenden tiefen Temperaturen ebenfalls einem konstanten Wert zu. Ein äusserst bemerkenswerter Befund ist die Tatsache, dass sich die Hallbeweglichkeitskurven bei tiefen Temperaturen überschneiden. Die Hallbeweglichkeiten von Kristallproben mit hohem Störstellengehalt sind also bei tiefen Temperaturen höher, als die Beweglichkeiten von Kristallen mit kleinerem Störstellengehalt. Dieser experimentelle Befund steht

offensichtlich im Widerspruch zu früheren theoretischen Vorhersagen.^(8,9)

(b) *Kristalle ohne Zusatz und mit nachträglicher Sauerstoffbehandlung.*

In Abb. 7 ist die reziproke Hallkonstante gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur für eine Reihe von undotierten und unbehandelten Kristallen aufgetragen. Die Ladungsträgerkonzentration bei Zimmertemperatur und der Temperaturkoeffizient der $1/R_{He}$ -Kurven variieren in einem

Durch eine hinreichend lange Sauerstoffbehandlung bei Temperaturen von 850°C und 1050°C und Sauerstoffdrücken > Partialdruck der Luft, wird die Elektronenkonzentration der Kristalle bei Zimmertemperatur stark, um 1–2 Größenordnungen herabgesetzt, der Temperaturkoeffizient von $1/R_{He}$ wird ebenfalls stark vergrößert (Abb. 8, 9). Die relative Herabsetzung der Elektronenkonzentration bei $T = 300^\circ\text{K}$ und die relative Vergrößerung der Temperaturkoeffizienten von $1/R_{He}$ werden um

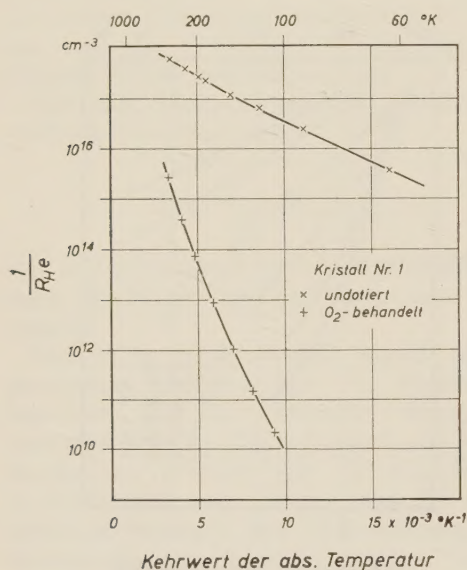


ABB. 8. Reziproke Hallkonstante vor und nach Sauerstoffbehandlung als Funktion der abs. Temperatur. Obere Kurve: Kristall undotiert.

Abtrennarbeit $E_D = 0,06 \text{ eV}$

Untere Kurve: Kristall nach 360 h bei 850°C und 20 atm. Sauerstoff.

Abtrennarbeit $E_D = 0,39 \text{ eV}$

Die Abtrennarbeit wurde für die untere Kurve aus dem Hochtemperaturteil derselben gewonnen.

grossen Bereich. Der Temperaturkoeffizient der reziproken Hallkonstanten ist umso kleiner, je grösser die Ladungsträgerkonzentration der betreffenden Probe ist.* Die Ladungsträgerkonzentration bei Zimmertemperatur liegt für die verschiedenen Kristalle zwischen 2×10^{15} und 6×10^{17} Elektronen/cm³.

* Dieser Zusammenhang wird in der Literatur häufig qualitativ als Meyersche Regel bezeichnet.

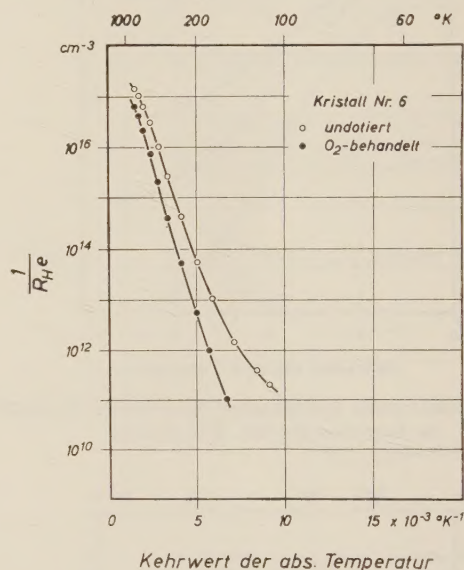
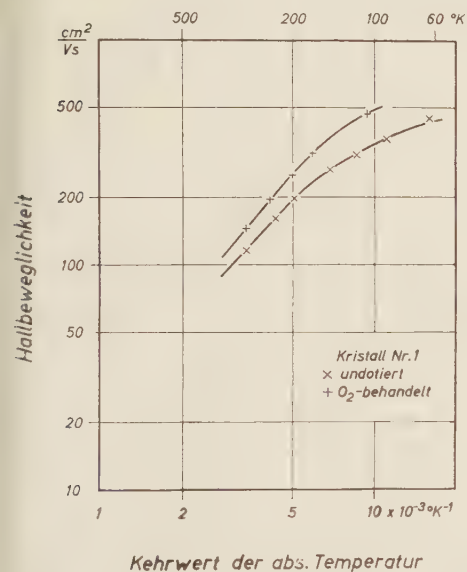


ABB. 9. Reziproke Hallkonstante vor und nach O₂-Behandlung. Kristall Nr. 6 war 450 h bei 850°C und 20 atm. Sauerstoff behandelt worden; undotiert $E_D = 0,39 \text{ eV}$; O₂-behandelt: $E_D = 0,46 \text{ eV}$.

geringer, je kleiner die Ausgangselektronenkonzentration bei $T = 300^\circ\text{K}$ der betreffenden Kristalle ist. Dabei zeigen Kristalle mit kleiner Ausgangsleitfähigkeit unter denselben Bedingungen eine tiefere Elektronenkonzentration und einen grösseren Temperaturkoeffizienten als solche mit höherer Ausgangsleitfähigkeit. Die untere Grenze der bei mit Sauerstoff behandelten Kristallen gemessenen Elektronenkonzentrationen bei Zimmertemperatur liegt bei einigen 10^{14} Elektronen/cm³, die obere Grenze der gemessenen Abtrennarbeiten bei 0,47 eV. Aus den Kurven kann man weiter entnehmen, dass die reziproke Hallkonstante besonders bei tiefer leitenden

Kristallen einen temperaturabhängigen Temperaturkoeffizienten aufweist, derart, dass bei tiefen Temperaturen der Temperaturkoeffizient abnimmt.

Da sich der Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit praktisch nicht von dem der reziproken Hallkonstante unterscheidet, wurden die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit hier nicht explizit angeführt, sondern sind nur in den berechneten Hallbeweglichkeiten enthalten.



(c) Kristalle mit Cu-Zusatz

Das während des Wachstums in die ZnO-Kristalle eingebaute Kupfer hat augenscheinlich eine ähnliche Wirkung wie nachträglich in undotierte Kristalle eindiffundierter Sauerstoff. Es verursacht eine starke Herabsetzung der Konzentration der Leitungselektronen und hat eine merkliche Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten von $1/R_{He}$ zur Folge (Abb. 12). Der Effekt wird umso stärker, je grösser die eingebaute

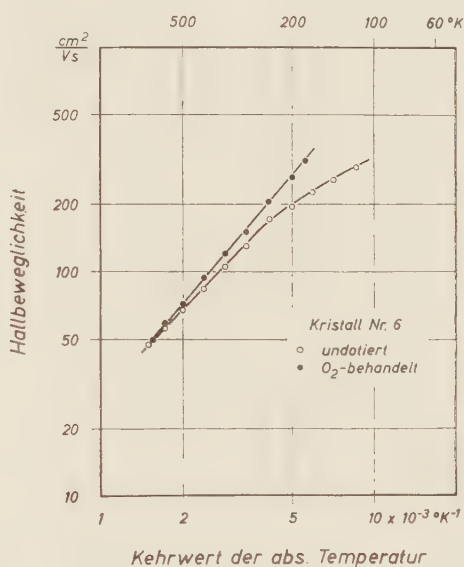


ABB. 10 und 11. Hallbeweglichkeit vor und nach Sauerstoffbehandlung der in Abb. 8 und 9 gemessenen Kristalle als Funktion der abs. Temperatur.

Die Hallbeweglichkeit wächst bis etwa 200°K bei abnehmender Temperatur mit $T^{-\alpha}$ wobei α zwischen 1,2 und 1,7 bestimmt wurde (Abb. 10, 11). Bei tieferen Temperaturen nimmt die Steigung der μ_H -Kurven langsam ab. Bei den meisten Kristallproben hatte die Sauerstoffbehandlung eine geringe Erhöhung der Beweglichkeit bei tieferen Temperaturen und einen leichten Anstieg des Temperaturkoeffizienten im Gebiet der Zimmertemperatur zur Folge (Abb. 10, 11). Es wurden aber auch Kristalle vermessen, bei denen kein Unterschied der Beweglichkeit im undotierten und O_2 -behandelten Zustand festgestellt werden konnte. Eine Abnahme der Beweglichkeit nach Sauerstoffbehandlung trat in keinem Fall auf.

Kupfermenge ist. Diese variierte zwischen $2,5 \times 10^{17}$ und $3,5 \times 10^{18}$ Cu-Atome/ cm^3 .^{*} Die kleinsten bei Zimmertemperatur gemessenen Elektronenkonzentrationen liegen bei 10^{14} Elektronen/ cm^3 , die grösste Abtrennarbeit beträgt 0,49 eV. Der Temperaturkoeffizient von $1/R_{He}$ nimmt bei tiefen Temperaturen ab.

Die Absolutwerte und der Temperaturverlauf der Beweglichkeit entsprechen etwa den bei

^{*} Die in dieser Arbeit angegebenen Cu- und In-Konzentrationen wurden spektralanalytisch von Herrn Dr. E. GOLLING im Forschungslabor der Siemens-Schuckert-Werke Erlangen bestimmt. Ich möchte ihm an dieser Stelle nochmals meinen herzlichen Dank aussprechen.

undotierten und O_2 -behandelten Kristallen erhaltenen Ergebnissen (Abb. 13). Die Beweglichkeit variiert im Gebiet der Zimmertemperatur ebenfalls näherungsweise mit $T^{-3/2}$. Das Temperaturverhalten scheint im zugänglichen Temperaturbereich nicht merklich von der Cu-Konzentration abzuhängen.

sind im einzelnen zu nennen:

1. Das Störbandmodell, d.h. Leitung ist nicht nur im normalen Leitungsband möglich, sondern auch in einem Störband, das durch Störstellen gebildet wird (z.B. BALTENSPERGER⁽¹⁰⁾).
2. Ein Modell, das makroskopische Inhomogenitäten berücksichtigt.

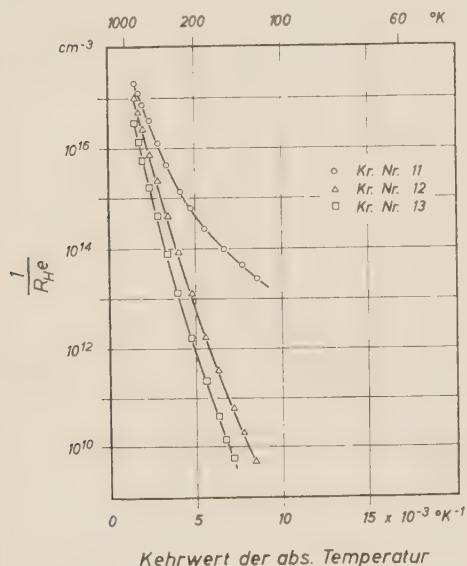


ABB. 12. Reziproke Hallkonstante von Kristallen mit Cu-Zusatz als Funktion der abs. Temperatur.

Kr. Nr.	Cu-Gehalt	Abtrennarbeit E_D
11	$2,5 \times 10^{17}$ Cu-Atome/cm ³	0,33 eV
12	$1,1 \times 10^{18}$ Cu-Atome/cm ³	0,45 eV
13	$3,0 \times 10^{18}$ Cu-Atome/cm ³	0,49 eV

Die Abtrennarbeit E_D wurde aus dem Hochtemperaturteil der Kurven gewonnen.

DISKUSSION

Die experimentellen Ergebnisse, der vorangegangenen Abschnitte lassen sich nicht mit Hilfe des einfachen Halbleiter-Modells erklären, in welchem der Strom durch eine Sorte von Ladungsträgern in einem Leitungsband getragen wird.

Zur Erklärung der Effekte sind kompliziertere Modelle erforderlich. Diese Modelle haben alle gemeinsam, dass der Strom durch mindestens 2 parallellaufende Leitungsmechanismen getragen wird. Das Ausmass, in welchem die verschiedenen Mechanismen an der Leitung teilhaben, ändert sich mit der Temperatur. An solchen Modellen

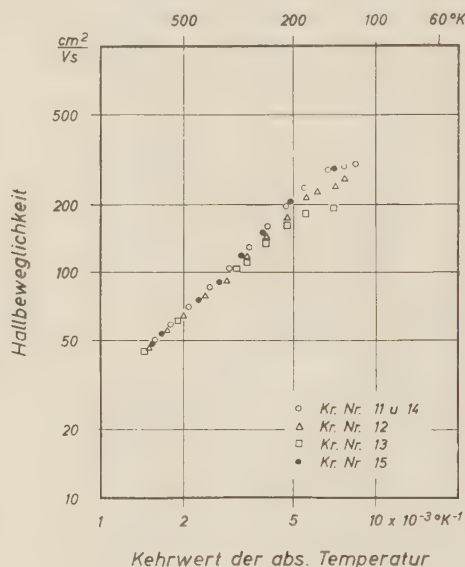


ABB. 13. Hallbeweglichkeit von ZnO-Kristallen mit Cu-Zusatz als Funktion der abs. Temperatur. (Angabe der Cu-Konzentrationen der Kristalle 11, 12 und 13 im Text der Abb. 12).

Kr. Nr. 14: $3,5 \times 10^{17}$ Cu-Atome/cm³
 Kr. Nr. 15: $1,5 \times 10^{18}$ Cu-Atome/cm³

3. Ein Modell, bei welchem Änderungen der Leitfähigkeit an der Kristalloberfläche, z.B. durch adsorbierte Gase, berücksichtigt werden oder das Zustände, die durch Versetzungen hervorgerufen worden sind, einschliesst.

Bei der im folgenden gegebenen Deutung der vorliegenden Ergebnisse werden nur Modell 1 und 2 verwendet. Mit der Wirkung einer besonderen, durch Gasadsorption geschaffenen Oberflächenleitfähigkeit ist praktisch nicht zu rechnen, da die verwendeten Kristalle vor den Messungen

bei 10^{-6} Torr einige Stunden Temperaturen von $200-400^\circ\text{C}$ ausgesetzt waren. Ebenso ist die Konzentration der durch Versetzungen hervorgerufenen Zustände sicher zu gering (nach THOMAS⁽¹¹⁾) etwa 10^{14} cm^{-3}), um bei den vorliegenden Donatorenkonzentrationen eine Rolle zu spielen.

(A) Kristalle mit Indium-Zusatz

Es gilt als ziemlich sicher, dass das während des Kristallwachstums zugesetzte Indium substitutionell ins Grundgitter des ZnO eingebaut wird und dort als Donator sein überschüssiges 3 Valenzelektron abgibt.⁽¹¹⁾ Optische und elektrische Messungen haben ergeben, dass das Indium homogen über den Kristall verteilt ist, sodass nicht mit einer Wirkung von makroskopischen Inhomogenitäten zu rechnen ist. Wir werden deshalb in der nachfolgenden Diskussion das Störbandmodell verwenden.

Die spektralanalytisch bestimmten In-Konzentrationen der gemessenen Kristalle lagen zwischen 9×10^{17} und 6×10^{19} Indium-Atome/ cm^{-3} . Beim CdS, einem seiner Struktur nach dem ZnO sehr verwandten Verbindungshalbleiter, hat man bei ähnlich hohen Donatorenkonzentrationen zur Deutung der experimentellen Ergebnisse das Störbandmodell verwendet (KRÖGER *et al.*⁽¹²⁾). Bei den Elementhalbleitern Ge und Si wird schon bei viel kleineren Donatorenkonzentrationen die Existenz von Störbändern angenommen (z.B. CONWELL⁽¹³⁾). Der bei höheren Donatorenkonzentrationen beobachtete Effekt, dass die Aktivierungsenergie der Donatoren gegen Null geht, wird auf eine Überlappung des Donatorenbandes mit dem Leitungsband zurückgeführt.

Wie sich im folgenden herausstellen wird, lassen sich die experimentellen Befunde der Indium-dotierten ZnO-Kristalle ebenfalls recht gut durch die Annahme eines Donatorenbandes unterhalb des Leitungsbandes erklären.

(1) *Reziproke Hallkonstante.* Für den Fall, dass noch keine Überlappung zwischen Donatorenband und Leitungsband vorliegt, also bei nicht allzugrossen Donatorenkonzentrationen, liefert das 2-Bandmodell folgenden Ausdruck für die reziproke Hallkonstante⁽¹³⁾:

$$\frac{1}{R_{He}} = \frac{(n_1\mu_1 + n_2\mu_2)^2}{n_1\mu_1\mu_H + n_2\mu_2\mu_H} \quad (1)$$

Dabei sind:

n_1 bzw. μ_1 Ladungsträgerkonz. bzw. Beweglichkeit in Band 1 (Leitungsband)

n_2 bzw. μ_2 Ladungsträgerkonz. bzw. Beweglichkeit in Band 2 (Donatorenband)

μ_H = Hallbeweglichkeit, μ = Driftbeweglichkeit der Leitungselektronen.

Im allgemeinen gilt: $\mu_1 > \mu_2$; $\mu_H/\mu = f$, liegt zwischen 1 und 2 und hängt vom jeweiligen Streuprozess ab. (Im Entartungsfall gilt $\mu_H/\mu = 1$)

Ferner ist: $n_1 + n_2 = N_D$ wobei N_D die Donatorenkonzentration ist. Wenn gleichzeitig Akzeptoren vorhanden sind, gilt $n_1 + n_2 = N_D - N_A$.

Bei hohen Temperaturen gilt: $n_1\mu_1 \gg n_2\mu_2$ und es folgt:

$$\frac{1}{R_{He}} = \frac{1}{f_1} \times n_1 \quad (2)$$

d.h. bei hohen Temperaturen wird die Leitung praktisch völlig vom Leitungsband getragen, da fast alle Elektronen im Leitungsband sind.

Differenziert man den Ausdruck für die reziproke Hallkonstante (Gl.1) nach der Temperatur, so erhält man für $1/R_{He}$ ein Minimum. Macht man die vereinfachenden Annahmen, dass $\mu_1/\mu_2 = b$ nicht temperaturabhängig ist, und dass $\mu_{1H}/\mu_1 = \mu_{2H}/\mu_2 = \mu_H/\mu = 1$, dann findet man das Minimum bei der Temperatur, für die gilt:

$$n_1 = \frac{1}{1+b} \times (N_D - N_A) \rightarrow n_1\mu_1 = n_2\mu_2 \quad (3)$$

Das Minimum der reziproken Hallkonstanten liegt also ungefähr bei der Temperatur, für die die Leitfähigkeit des Donatorenbandes gleich der des Leitungsbandes wird.

Für die reziproke Hallkonstante beim Minimum gilt:

$$\left(\frac{1}{R_{He}}\right)_{\text{Min}} = (N_D - N_A) \times \frac{4b}{(b+1)^2} \quad (4)$$

Wie in der nachfolgenden Diskussion der Beweglichkeitsmessungen noch gezeigt wird, wächst $b = \mu_1/\mu_2$ mit abnehmender Donatordichte.

Gl. (3) und (4) bestätigen damit das experimentelle Ergebnis, dass die Minima der reziproken Hallkonstanten umso tiefer sind und sich nach

umso tieferen Temperaturen hin verschieben, je kleiner die Donatorkonzentration der jeweiligen Probe ist. Es muss also ein umso grösserer Prozentsatz der z.B. bei Zimmertemperatur im Leitungsband vorhandenen Elektronen ins Donatorenband herunterfallen, bevor die Donatorenbandleitung gleich der des Leitungsbandes wird, je kleiner die Leitfähigkeit in den Donatorenzuständen ist. Bei noch tieferen Temperaturen wird die Leitung schliesslich ganz vom Donatorenband übernommen, da n_2 gleich $(N_D - N_A)$ wird. $1/R_{He}$ bleibt dann konstant (Kristall d!). Die Tatsache, dass bei Proben mit einer Donatorkonzentration $N_D > 5 \times 10^{18}$ In-Atome/cm³ keine Temperaturabhängigkeit von $1/R_{He}$ mehr festzustellen ist, zeigt, dass für solche Donatorkonzentrationen die Überlappung des Donatorenbandes mit dem Leitungsband einsetzt und somit die Aktivierungsenergie E_D gegen Null geht.

(2) *Hallbeweglichkeit*. Das Temperaturverhalten von μ_H wird in dem einfachen 2-Bandmodell gegeben durch die Gleichung:

$$\mu_H = R_H \times \sigma = \frac{n_1 \mu_1 \mu_{1H} + n_2 \mu_2 \mu_{2H}}{n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2} \quad (5)$$

Dabei gilt wieder: $n_1 + n_2 = N_D - N_A$, und im allgemeinen: $\mu_1 > \mu_2$.

Für hohe Temperaturen gilt: $n_1 \gg n_2 \rightarrow \mu_H = \mu_{1H}$

Für tiefe Temperaturen gilt: $n_2 \gg n_1 \rightarrow \mu_H = \mu_{2H}$

Bei hohen Temperaturen wird also die gemessene Hallbeweglichkeit durch die Beweglichkeit im Leitungsband dargestellt. Sie steigt bei Kristallen mit kleinerer Dotierung (Kristalle a,b) bei abnehmender Temp. zunächst noch an (Gebiet der Gitterstreuung). Die Abhängigkeit von μ_{1H} bei Zimmertemperatur von der Dotierung zeigt deutlich, dass hier auch schon Störstellenstreuung vorliegt.

Bei tiefen Temperaturen geht μ_H über in die für das Donatorenband charakteristische Beweglichkeit μ_{2H} und ist dann temperaturunabhängig (Fermistatistik?). Der Übergang erfolgt bei umso höheren Temperaturen, je grösser die Störbandleitung, also die Donatorkonzentration ist. Bei den Kristallen d, e und g liegt der Übergang noch im zur Verfügung stehenden Temperaturbereich.

Bei Kristallen mit kleinerem Donatorengehalt (Kristalle a, b, c) übernimmt das Störband die Leitung erst bei Temperaturen, die unterhalb der Messgrenze von 63°K liegen, der Übergang konnte bei diesen Kristallen also nicht mehr experimentell erfasst werden. Es ist aber möglich mit Hilfe der Gl. (4) und den experimentell bestimmten Werten $(1/R_{He})_{\text{Min}}$, $N_D - N_A \approx (300^\circ\text{K})$ und μ_{1H} , die Störbandbeweglichkeit μ_{2H} näherungsweise zu berechnen. Die Ergebnisse dieser Näherungsrechnung sind in der letzten Spalte der Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1. Zusammenhang zwischen der Differenz aus Donator- und Akzeptorkonzentration $N_D - N_A$ und der Donatorenbandbeweglichkeit μ_{2H}

Kristall	$N_D - N_A$, cm ⁻³	μ_{2H} , cm ² /V sec
a	9×10^{17}	1,5
b	$1,7 \times 10^{18}$	4,1
c	$2,5 \times 10^{18}$	7
d	4×10^{18}	28

Diese Werte können natürlich wegen der verwendeten Modellvorstellung und den vereinfachenden Annahmen nur als Orientierungswerte gelten.

Nach dem experimentellen Temperaturverlauf von μ_H ist bei den Kristallen a,b,c auf jeden Fall eine Störbandbeweglichkeit $\mu_{2H} < 10$ cm²/V sec zu erwarten. Kristall d strebt einem Tieftemperaturwert der Hallbeweglichkeit von etwa 20 cm²/V sec zu, in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

Die aus dem 2-Bandmodell berechneten Werte für μ_{2H} bestätigen die zunächst anomal erscheinende Tatsache, dass Kristalle mit höherer Donatorkonzentration bei tiefen Temperaturen eine grössere Hallbeweglichkeit haben als solche mit geringerer Donatordichte. Bei tiefen Temperaturen wird die Leitung im Kristall durch das Donatorenband getragen. Ein grösserer Donatorengehalt hat eine zunehmende Überlappung der Elektronenwellenfunktionen benachbarter Donatoren zur Folge und damit eine Verbreiterung des

Donatorenbandes. Die Störbandbeweglichkeit ist umso grösser, je breiter das Störband ist, was der allgemeinen Vorstellung entspricht, dass die effektive Masse mit zunehmender Bandbreite kleiner wird.

Aus den Beweglichkeitskurven der Kristalle g und h geht hervor, dass für In-Konzentrationen $N_D > 10^{19}$ Atome/cm³ die Beweglichkeit keine Temperaturabhängigkeit mehr zeigt. Bei so hohen Konzentrationen sind Donatoren- und Leitungsband weitgehend verschmolzen. μ_1 und μ_2 sind nicht mehr unterscheidbar und es gilt über den ganzen Temperaturbereich: $\mu_1 = \mu_2$. Bei diesen hohen Konzentrationen ist wegen Entartung keine Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit mehr zu erwarten.

Da die 2-Bandformel zu viele Variable enthält, ist es nicht möglich, eine quantitative Angabe über den Temperaturverlauf von μ_H im Gebiet wo $n_1\mu_1 \approx n_2\mu_2$ zu geben, also z.B. den experimentellen Befund eines $T^{+3,5}$ -Gesetzes bei kleinen Indium-Dotierungen quantitativ zu erklären. Dagegen ist eine qualitative Erklärung des relativ steilen Abfalls der Beweglichkeitskurven bei tiefen Temperaturen und schwacher Dotierung möglich. Man muss dabei folgendes berücksichtigen: (a) $\mu_1 \gg \mu_2$; (b) der Ausdruck für die Beweglichkeit (Gl.5) enthält die temperaturabhängigen Elektronenkonzentrationen und Beweglichkeiten der beiden Bänder.

Das Temperaturverhalten der Leitfähigkeit σ (Abb. 5) wird bestimmt durch die eben diskutierten Temperaturabhängigkeiten von μ_H und $1/R_{He}$.

(B) *Kristalle ohne Zusatz, mit Sauerstoff behandelte Kristalle und Kristalle mit Cu-Zusatz.*

(1) *Reziproke Hallkonstante von undotierten und O₂-behandelten Kristallen.* Wie aus den gemessenen $1/R_{He}$ -Werten hervorgeht, liegen die bei höheren Temperaturen an undotierten Kristallen bestimmten Elektronenkonzentrationen beträchtlich über den spektralanalytisch bestimmten Zusatzkonzentrationen von Fremdatomen.⁽⁵⁾ Diese kommen also als Donatoren nicht in Frage.

Mit Hilfe eines von SECCO und MOORE^(14,15) angegebenen chemischen Analysenverfahrens wurde der in ZnO vorhandene stöchiometrische Metallüberschuss bestimmt. Als Mittelwert vieler Analysen ergab sich für unbehandelte Kristalle eine Überschusskonzentration von 8×10^{17} Atome/cm³.

Durch die Analyse wurden nur solche Metalle nachgewiesen, die eine kleinere Elektronenaffinität als Wasserstoff haben. Spektralanalytische Bestimmungen aller in Frage kommenden Fremdatome (überschüssiges Zn wird dabei nicht erfasst) ergaben im Mittel eine Fremdzusatzkonzentration, die viel kleiner als 8×10^{17} Atome/cm³ war.

Die relativ grosse n -Leitung undotierter ZnO-Kristalle beruht also mit grosser Wahrscheinlichkeit auf der Wirkung eines stöchiometrischen Überschusses von Zn in ZnO. Es sind dabei grundsätzlich 2 Arten von Donatoren möglich. Zn-Atome auf Zwischengitterplätzen (Zn_0) und Sauerstofflücken, die mit 2 Elektronen besetzt sind ($O_{\square}^-$). Wir nehmen an, dass es sich bei den in dieser Arbeit vermessenen Kristallen in der Hauptsache um 2-fach mit Elektronen besetzte Sauerstofflücken handelt. Für diese Annahme sprechen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Lumineszenz und elektrischer Leitfähigkeit,⁽¹⁶⁾ ferner die weiter unten diskutierte Wirkung des während des Kristallwachstums ins ZnO eingebauten Kupfers.

Im folgenden wird also vorausgesetzt, dass im gemessenen Temperaturbereich nur eine Sorte von Donatoren, nämlich 2-fach mit Elektronen besetzte Sauerstofflücken $O_{\square}^-$, eine Rolle spielt. Die aus den $1/R_{He}$ -Kurven (Abb. 7, 8, 9) durch Extrapolation nach $1/T = 0$ abgeschätzten Donatorenkonzentrationen liegen zwischen einigen 10^{17} und 10^{18} cm⁻³. Die Tatsache, dass der Temperaturkoeffizient der reziproken Hallkonstante von undotierten und O₂-behandelten Kristallen umso kleiner ist, je grösser die Leitfähigkeit der Proben ist, lässt vermuten, dass auf Grund verschiedener Konzentrationen ein und derselben Donators in den Kristallen verschieden breite Donatorenbänder vorliegen. Je grösser die Donatorenkonzentration ist, umso kleiner wird der Abstand zwischen oberer Kante des Donatorenbandes und unterer Kante des Leitungsbandes. Dieser Abstand stellt die Aktivierungsenergie der Donatoren dar und bestimmt den Temperaturkoeffizienten von $1/R_{He}$.

Von der Wirkung der Sauerstoffbehandlung kann man sich folgendes Bild machen: Sauerstoff diffundiert in den Kristall und füllt die Sauerstofflücken im Anionengitter, die mit 2 Elektronen besetzt sind. Dadurch wird ein Teil der Donatoren vernichtet, die Breite des Donatorenbandes

verkleinert und die Elektronenkonzentration im Leitungsband herabgesetzt. Für dieses Modell spricht die bei den meisten Kristallen gefundene Beweglichkeitszunahme nach Sauerstoffbehandlung (Verminderung der Streuung an Störstellen). Dieser Befund spricht gegen die Annahme, dass ein wesentlicher Teil des Sauerstoffs im Zwischengitter als Akzeptor die Wirkung der Donatoren kompensiert (vgl. auch (16)).

Die $1/R_{He}$ -Kurven undotierter und sauerstoffbehandelter Kristalle zeigen, dass der Temperaturkoeffizient der reziproken Hallkonstante temperaturabhängig ist. Besonders tieferleitende Kristalle zeigen bei tiefen Temperaturen eine kontinuierliche Abnahme des Temperaturkoeffizienten von $1/R_{He}$. Sauerstoffbehandlung hat sowohl im Hoch- wie im Tieftemperaturgebiet eine Zunahme des Temperaturkoeffizienten zur Folge. Mit grosser Wahrscheinlichkeit ist das kontinuierliche Abbiegen von $1/R_{He}$ in der Hauptsache auf die Wirkung makroskopischer Inhomogenitäten in der Konzentration ein und desselben Donators, nämlich zweifach mit Elektronen besetzter Sauerstofflücken, zurückzuführen. Nach Messungen mit Hilfe einer Potentialsondenmethode weisen besonders Kristalle mit niedriger Leitfähigkeit in Längs- und Querrichtung Bereiche mit grösserer und kleinerer Leitfähigkeit auf. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit Lumineszenz- und Leitfähigkeitsmessungen von Herrn Prof. E. MOLLWO⁽¹⁷⁾. Inwieweit geringe Konzentrationen von Zwischengitter-Zink und Fremdatomen mit kleiner Aktivierungsenergie eine Rolle spielen, kann nicht entschieden werden.

Der Einfluss makroskopischer Inhomogenitäten quer zur Stromrichtung auf den Verlauf von $1/R_{He}$ wird durch ein bei KRÖGER *et al.*⁽¹²⁾ diskutiertes Modell erfasst. Der Kristall ist dabei aus zwei verschiedenen in sich homogenen Bereichen aufgebaut. Dieses Modell liefert eine reziproke Hallkonstante, die in komplizierter Weise von den Geometrieverhältnissen und den elektrischen Eigenschaften der Teilbereiche abhängt. Nimmt man für die Teilbereiche geeignete Werte an, so liefert eine Diskussion der massgebenden Formel⁽¹²⁾ folgende Aussage: Bei hohen Temperaturen dominiert der Kristallbereich mit dem grösseren Temperaturkoeffizienten (Bereich 1), bei tiefen Temperaturen der Bereich mit dem kleineren Temperaturkoeffizienten (Bereich 2).

Dieses Verhalten kommt bei den gemessenen $1/R_{He}$ -Kurven deutlich zum Ausdruck.

Im einzelnen ergibt sich:

$$\frac{1}{R_{He}} \approx A_1 \frac{n_1}{f_1} \quad (6)$$

für hohe Temperaturen

$$\frac{1}{R_{He}} \approx A_2 \frac{n_2}{f_2} \quad (7)$$

für tiefe Temperaturen. n_1 bzw. n_2 sind die Elektronenkonzentrationen in Bereich 1 bzw. 2. f ist das Verhältnis der Beweglichkeiten μ_H/μ_n (vgl. weiter oben). Im Falle der Nichtentartung gilt: $f_1 = 3\pi/8$ und $f_2 \approx 2$. A_1 bzw. A_2 sind Geometriefaktoren. Sie enthalten die Bruchteile des Gesamt-Kristallquerschnittes, die der tieferleitende Bereich (1) bzw. der höherleitende Bereich (2) einnimmt.

Die Tatsache, dass die makroskopischen Inhomogenitäten höchstwahrscheinlich nur von verschiedenen Konzentrationen ein und desselben Donators herrühren und dass verschiedene Kristallbereiche trotzdem verschiedene Temperaturkoeffizienten haben, deutet darauf hin, dass in den einzelnen Kristallbereichen Donatorenbänder von verschiedener Breite vorliegen. Diese bestimmen dann in einem speziellen Temperaturbereich das Temperaturverhalten von $1/R_{He}$, während sie in einem anderen Temperaturbereich nicht mehr wirksam sind.

Auf Grund der Inhomogenitäten und der daraus resultierenden komplizierten Form der Hallkonstante ist es nicht möglich, eine für den ganzen Kristall geltende Aktivierungsenergie E_D zu gewinnen. Man muss sich besonders bei den Kristallen mit kleiner Leitfähigkeit auf das Hochtemperaturrende der $1/R_{He}$ -Kurven beschränken, denn nur dort erhalten wir eine Beziehung von der Form:

$$\frac{1}{R_{He}} \sim \frac{1}{f_1} \times n_1$$

wobei

$$n_1 = (N_C^0)^{1/2} \times (N_{D1} - n_1)^{1/2} \times \left[\frac{m_{eff1}}{m_0} \right]^{3/4} \times D^{-1/2} \times \exp(-E_{D1}/2kT) \quad (8)$$

N_C^1 = effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes

N_{D1} = Donatorendichte des tiefstleitenden Kristallbereiches

m_{eff1} bzw. m_0 ist die effektive bzw. freie Elektronenmasse

D ist die sog. Donatoren-Entartung und hat gewöhnlich den Wert 2.

Diese Gleichung gestattet die Berechnung der Aktivierungsenergie für das Hochtemperaturgebiet von $1/R_{He}$. Hier ist auch der Temperaturkoeffizient in den meisten Fällen über einen relativ grossen Temperaturbereich konstant, sodass bei der Bestimmung von E_{D1} keine allzugrossen Fehler möglich sind. Ferner ist in dem verwendeten Temperaturbereich (E_{D1} wurde zwischen $1/T = 3$ und $1/T = 4 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ bestimmt) keine grosse Änderung von f_1 mit der Temperatur zu erwarten, da sich in diesem Bereich der Streumechanismus wenig ändert.

Die aus dem Hochtemperaturbereich von $1/R_{He}$ gewonnene Aktivierungsenergie E_{D1} gehört zu dem Kristallbereich mit der jeweils kleinsten Donatorenkonzentration. Da in den einzelnen Kristallbereichen Donatorenbänder vorliegen, bezeichnet E_{D1} jetzt allgemein den Energieabstand zwischen oberer Kante des schmalsten vorliegenden Donatorenbandes und unterer Kante des Leitungsbandes.

Eine Auswertung der Gl. (8) nach E_{D1} mit Hilfe von $n_1 \sim f_1/R_{He}$ macht eine genaue Kenntnis von N_{D1} nötig. Da der Sättigungscharakter der $1/R_{He}$ -Kurven bei hohen Temperaturen noch nicht sehr ausgeprägt ist, kann N_{D1} nur sehr ungenau abgeschätzt werden und wir müssen deshalb zu einer Vereinfachung der Gl. (8) greifen: Da n_1 bei $T = 300^\circ\text{K}$ noch keine Sättigung zeigt, können wir annehmen, dass in der Umgebung von $T \leq 300^\circ\text{K}$ gilt:

$$N_{D1} \gg n_1:$$

Damit ergibt sich aus Gl. (8):

$$\frac{f_1}{R_{He}} = A_1 n_1 = A_1 \times \left(N_C^0 \frac{N_{D1}}{2} \right)^{1/2} \times \left[\frac{m_{\text{eff1}}}{m_0} \right]^{3/4} \times \exp(-E_{D1}/2kT) \quad (9)$$

Mit Hilfe der Gl. (9) kann nun E_{D1} bestimmt werden (vgl. Abb. 15).

(2) *Reziproke Hallkonstante von Cu-dotierten Kristallen.* Zum Einbau des Kupfers in ZnO wurde folgende Modellvorstellung entwickelt: Wir nehmen an, dass das Cu zunächst als einwertiges Kation in das Grundgitter des ZnO eingebaut wird und dort ein 2-wertiges Zn-Ion ersetzt. Der

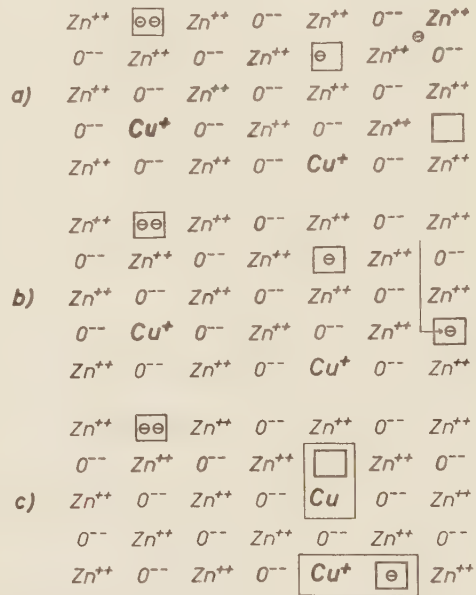
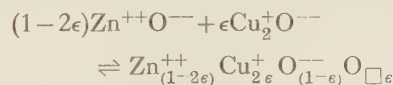


ABB. 14. Atomistisches Bild zum Einbau von Kupfer in ZnO mit Sauerstofflücken. (a) Zeigt einen neutralen Donator O^{2-} , einen ionisierten Donator O^- plus Leitungselektron, zwei im Gitter eingebaute Cu^+ -Ionen mit zugehöriger Sauerstofflücke $O^\square$. (b) Folgt aus (a) durch Einfang des Leitungselektrons durch die Sauerstofflücke. (c) Folgt aus (b) durch Assoziation der Cu^+ -Ionen mit den einfach besetzten Sauerstofflücken. Für die dadurch entstehenden Assoziate werden zwei Darstellungen gegeben.

Kupfereinbau hat aus Gründen der Elektroneutralität die Bildung zusätzlicher Sauerstofflücken zur Folge, die zu den durch Zn-Überschuss geschaffenen noch hinzukommen. Für den Einbau kann man folgende Reaktionsgleichung ansetzen:



Dabei bedeutet $O^\square$ eine leere Sauerstofflücke im Anionengitter. $2x$ Cu-Ionen erzeugen also x leere Sauerstofflücken (Abb. 14a). Diese x leeren Sauerstofflücken reagieren mit x 2-fach mit

Elektronen besetzten Sauerstofflücken nach folgender Reaktionsgleichung (Abb. 14b):



Wir nehmen an, dass keine beliebige Verteilung von Cu^{+} und einfach besetzten Sauerstofflücken im ZnO vorliegt, sondern dass das Cu^{+} mit den vorhandenen einfach besetzten Sauerstofflücken ($\text{O}_{\square}^{-}$) assoziiert (Abb. 14c). Assoziation einer einfach besetzten Sauerstofflücke mit Cu^{+} bedeutet, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Cu^{+} grösser ist als an den umgebenden Zn^{++} -Nachbarn, mit anderen Worten, das Cu liegt praktisch neutral im Grundgitter des ZnO vor. Jedem Cu-Atom ist eine leere Sauerstofflücke zugeordnet. Durch den Einbau von $2x$ Cu-Atomen verschwinden also x ursprünglich vorhandene Donatoren.

Dieses Modell wird gestützt durch elektrochemische Überlegungen. Aus den Ergebnissen mit undotierten ZnO-Kristallen weiss man, dass bei den verwendeten Herstellungsbedingungen für das ZnO^(4,5) keine vollständige Oxydation des Zn-Dampfes erreicht wird. Stöchiometrischer Überschuss von Zn! Die Herstellung der Cu-dotierten Kristalle erfolgte unter den gleichen Bedingungen. Es wurden Zn und geringe Mengen von Cu gleichzeitig verdampft, das Dampfgemisch oxydiert und zwar bei der gleichen Temperatur und demselben Sauerstoffdruck wie im Falle der nichtdotierten Kristalle. Aus der Tatsache, dass Cu eine grössere Elektronenaffinität als das Zn besitzt,⁽¹⁸⁾ müssen wir schliessen, dass bei der offensichtlich nicht vollständigen Oxydation das Cu hauptsächlich als neutrales Cu im ZnO vorliegt.

Nach dem oben entwickelten Modell hat Cu also keine Donatoren kompensierende, sondern ebenso wie der Einbau von Sauerstoff eine Donatoren vernichtende Wirkung. Dass Cu zu wesentlichem Bruchteil neutral ins Zwischengitter eingebaut wird, kann ausgeschlossen werden, da es dort als Donator wirken und die Leitfähigkeit erhöhen müsste. Das steht im Gegensatz zu den experimentellen Befunden.

Eine Analyse der $1/R_{He}$ -Kurven ist mit den gleichen Annahmen wie im Fall der undotierten und O_2 -behandelten Kristalle möglich. Auf Grund makroskopischer Quereinhomogenitäten, die Cu-dotierte Kristalle aufweisen, hat man es wieder mit

einer komplizierten Form der reziproken Hallkonstanten zu tun, wie sie bei KRÖGER *et al.*⁽¹¹⁾ gegeben ist. Die Temperaturabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von $1/R_{He}$ kann wieder mit verschiedenen breiten Donatorenbändern in den einzelnen Kristallbereichen erklärt werden. Die Aktivierungsenergie wurde ebenfalls aus dem Hochtemperaturende der $1/R_{He}$ -Kurven mit Hilfe der Gl. (9) berechnet.

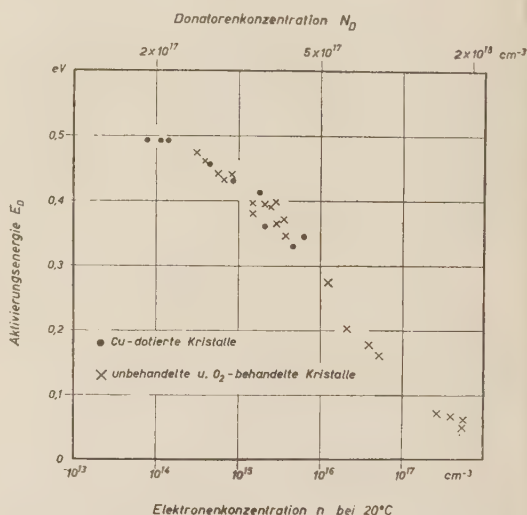


ABB. 15. Zusammenhang zwischen der Elektronenkonzentration bei Zimmertemperatur und der nach Gl. (9) berechneten Aktivierungsenergie E_D für unbehandelte, O_2 -behandelte und Cu-dotierte Kristalle. Die angegebenen Donatorenkonzentrationen N_D wurden durch Extrapolation der Hochtemperaturwerte der $1/R_{He}$ -Kurven gewonnen.

In Abb. 15 wurden die so berechneten Aktivierungsenergien aller gemessenen undotierten, sauerstoffbehandelten und Cu-dotierten Kristalle gegen die Elektronenkonzentration bei Zimmertemperatur aufgetragen. Wir sehen, dass bei Kristallen mit Cu-Zusatz und solchen mit nachträglicher Sauerstoffbehandlung zu den gleichen Elektronenkonzentrationen bei 20°C die gleichen Aktivierungsenergien gehören. Dies ist ein Argument für die Richtigkeit der oben gemachten Modellvorstellung über den Cu-Einbau in ZnO. Hiernach soll ja das Cu ebenso wie der Einbau von Sauerstoff donatorenvernichtend wirken.

Die grössten Aktivierungsenergien liegen bei etwa 0,5 eV (Abb. 15). Nach unseren Vorstellungen

stellt diese Energie etwa den Abstand des diskreten Donatorenniveaus der 2-fach mit Elektronen besetzten Sauerstofflücke vom unteren Rand des Leitungsbandes dar. Dann ist es möglich, die Donatorenbandbreiten für höhere Donatorenkonzentrationen näherungsweise anzugeben. Für Donatorenkonzentrationen die grösser als 10^{18} cm^{-3} sind, ergeben sich Bandbreiten von etwa 1 eV und darüber.

Wie man aus Abb. 15 weiter entnimmt, entspricht der Erniedrigung der Donatorenkonzentration um etwa eine Zehnerpotenz eine Verminderung der Elektronenkonzentration (bei 20°C) um etwa 4 Zehnerpotenzen. Der Grund hierfür ist die starke Zunahme der Aktivierungsenergie mit abnehmender Donatorenkonzentration und der daraus folgende geringere Dissoziationsgrad der Donatoren.

(3) *Hallbeweglichkeit von undotierten, O_2 -behandelten und Cu-dotierten Kristallen.* Bei einer Analyse des Temperaturverlaufs der gemessenen Hallbeweglichkeiten dieser Kristalle, muss den makroskopischen Inhomogenitäten Rechnung getragen werden, die besonders Kristalle mit kleiner Leitfähigkeit in Längs- und Querrichtung aufweisen.

Wie oben beschrieben, wurde versucht, die Wirkung der Längsinhomogenitäten dadurch zu vermindern, dass für die Berechnung der Hallbeweglichkeit die arithmetischen Mittel der an zwei Kristallseiten gemessenen Leitfähigkeiten und der an zwei Hallstrecken gewonnenen Hallkonstanten verwendet wurden. Ferner wurden Kristalle mit relativ guter Längshomogenität ausgesucht.

Um den Einfluss der makroskopischen Inhomogenitäten quer zur Kristall-Längsachse auf den Temperaturverlauf der Hallbeweglichkeit zu erfassen, muss man wieder das bei KRÖGER *et al.*⁽¹²⁾ angegebene Modell beachten. Eine Diskussion der aus diesem Modell resultierenden Formel für die Hallbeweglichkeit⁽¹²⁾ ergibt folgende Aussage: Bei hohen Temperaturen wird die Hallbeweglichkeit durch die Bereiche mit kleiner Donatorenkonzentration bestimmt, während bei tiefen Temperaturen die Bedeutung der Bereiche mit grösserer Donatorenkonzentration erheblich zunimmt.

Die Tatsache, dass die meisten Kristalle nach Sauerstoffbehandlung im Gebiet der Zimmertemperatur und darunter eine etwas grössere

Beweglichkeit haben, als im unbehandelten Zustand, deutet darauf hin, dass durch den eindiffundierten Sauerstoff Lücken im Anionengitter aufgefüllt wurden, was einer Verminderung der Störstellenstreuung entspricht. Die dabei auftretenden Änderungen sind gering und können u.U. durch Messfehler verfälscht werden. Es sind aber auch nur kleine Effekte zu erwarten, da sich die Donatorenkonzentrationen bei Sauerstoffbehandlung nicht um Grössenordnungen ändern (vgl. Abb. 15).

Die Beweglichkeit ändert sich im Gebiet der Zimmertemperatur mit $T^{-\alpha}$, wobei α etwa 1,5 ist, was darauf hinweist, dass in diesem Temperaturgebiet hauptsächlich mit Streuung am akustischen Zweig der Gitterschwingungen zu rechnen ist.⁽¹⁹⁾ Die Tendenz, dass ein Grossteil der Kristalle nach Sauerstoffbehandlung im Gebiet der Zimmertemperatur ein etwas grösseres α als im unbehandelten Zustand aufweist, kann so erklärt werden, dass bei den undotierten Kristallen Bereiche mit so hohen Donatorenkonzentrationen vorliegen, dass im Gebiet der Zimmertemperatur nicht allein die Streuung an Gitterschwingungen, sondern bereits die Streuung an ionisierten Störstellen⁽²⁰⁾ eine Rolle spielt. Diese Streuung an ionisierten Störstellen ist auch für das Abbiegen der Beweglichkeitskurven bei tiefen Temperaturen verantwortlich zu machen. Durch Sauerstoffbehandlung wird die Donatorenkonzentration verringert, sodass der Anteil der Störstellenstreuung am Gesamtstreuungsprozess im Gebiet der Zimmertemperatur abnimmt.

Die experimentellen Befunde, dass die Absolutwerte und der Temperaturverlauf der Beweglichkeit von Cu-dotierten Kristallen etwa den bei undotierten und O_2 -behandelten Kristallen erhaltenen Ergebnissen entsprechen und im zugänglichen Temperaturbereich nicht merklich von der Cu-Konzentration abzuhängen scheinen, deuten darauf hin, dass Cu nicht als geladene Störstelle im ZnO vorliegt. Dies ist ein weiteres Argument für die Richtigkeit der von uns gemachten Modellvorstellung über den Einbau von Cu in das ZnO.

Anerkennungen—Herrn Professor Dr. E. MOLLWO danke ich aufrichtig für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stets förderndes Interesse bei ihrer Durchführung.

Die Arbeit wurde durch Leihgaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

LITERATUR

1. HARRISON E., *Phys. Rev.* **93**, 52 (1954).
2. HUTSON A. R., *Phys. Rev.* **108**, 222 (1957).
3. RUPPRECHT H., *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 144–154 (1958).
4. SCHAROWSKY E., *Z. Phys.* **135**, 318 (1953).
5. BOGNER G. und MOLLWO E., *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 136–143 (1958).
6. v. BERNUTH G., Erlanger Diplomarbeit, (1959) unveröffentlicht.
7. HEILAND G., *Z. Phys.* **148**, 15 (1957).
8. MOTT N. F., *Proc. Camb. Phil. Soc.* **32**, 281 (1936).
9. JOHNSON A. und LARK-HOROVITZ K., *Phys. Rev.* **71**, 374 (1947).
10. BALTENSPERGER W., *Phil. Mag.* **44**, 1355 (1953).
11. THOMAS D. G., *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 311 (1958).
12. KRÖGER F. A., VINK H. J. und VOLGER J., *Phys. Res. Rep.* **10**, 39 (1955).
13. CONWELL E. M., *Phys. Rev.* **103**, 51 (1956).
14. SECCO E. A. und MOORE W. J., *J. Chem. Phys.* **44**, 942–948, (1957).
15. BOGNER G., Erlanger Diplomarbeit (1956), veröffentlicht.
16. Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics, Prague 1960. Demnächst erscheinend.
17. HEILAND G., MOLLWO E. und STÖCKMANN G., *Solid State Physics* Vol. VIII, p. 191. Academic Press, New York (1959).
18. HOLLEMAN A. F. und WIBERG E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin (1958).
19. SHOCKLEY W., *Electrons and Holes in Semiconductors*. Van Nostrand, New York (1951).
20. DEBYE P. P. und CONWELL E. M., *Phys. Rev.* **76**, 693 (1954).

Lebenslauf

Am 20. Januar 1932 wurde ich als Sohn des Justizoberinspektors Franz Bogner und seiner Ehefrau Betti, geb. Kroiß, in Nürnberg geboren. Nach dem Besuch der Volksschule trat ich 1942 in die Dürer-Oberrealschule in Nürnberg ein, wo ich im Sommer 1951 die Reifeprüfung ablegte. Mit dem Studium der Physik begann ich im Wintersemester 1951/52 an der Universität Erlangen. Dort bestand ich im Mai 1954 die Diplom-Vorprüfung für Studierende der Physik. Ab Mai 1955 war ich im Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Mollwo mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit beschäftigt. Im November 1956 unterzog ich mich mit Erfolg der Diplom-Hauptprüfung für Physik. Nach eineinhalbjähriger Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft bin ich seit April 1958 als Verwalter einer Assistentenstelle am Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen tätig.

